

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-154829

(43)Date of publication of application : 27.05.1992

(51)Int.Cl.

C08G 59/18

C08L 63/00

(21)Application number : 02-281103

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1990

(72)Inventor : SHIMIZU CHIYUKI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition excellent in adhesivity, rubber elasticity, toughness, etc., useful for various adhesives, binders, composite materials, etc., comprising a polymer having specific urethane linkage and hydrolyzable silicon group, epoxy curing agent and specific catalyst.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of a polymer having both urethane linkage and hydrolyzable silicon group, produced by reaction between (1) a polyether with the molecular chain end blocked with OH group, (2) a compound having two isocyanate groups in the molecule and (3) an organosilicon compound having at least one isocyanate group or a group reactive with isocyanate group not directly bound to silicon atom and also having a hydrolyzable group directly bound to the silicon atom, (B) a total of 2.5-1000 pts.wt. of (1) a compound having at least two epoxy groups in the molecule and (2) an epoxy curing agent, and (C) 0.01-30 pts.wt. of a catalyst capable of promoting the hydrolysis of the hydrolyzable group bound to the silicon atom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-154829

⑮ Int. Cl.³

C 08 G 59/18
C 08 L 63/00

識別記号

N J J
N J V

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)5月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 硬化性組成物

⑰ 特 願 平2-281103

⑱ 出 願 平2(1990)10月19日

⑲ 発 明 者 清 水 千 之 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

⑳ 出 願 人 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨 外3名

明 示 部

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) (イ) 分子鎖末端が水酸基で閉塞されたポリエーテル

(ロ) 分子中に2個のイソシアネート基を有する化合物

(ハ) ケイ素原子に直結しないイソシアネート基と反応可能な基又はイソシアネート基を1個以上有し、かつケイ素原子に直結する加水分解性基を有する有機ケイ素化合物

とを反応させて得られるウレタン結合と加水分解性ケイ素基とを有する重合体

100重量部

(B) (1) 分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物

(2) エポキシ硬化剤

の合計量 2.5重量部以上100重量部未満

(C) ケイ素原子に結合する加水分解性基の加水分解を促進する触媒 0.01~30重量部からなる硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、接着性と強靱性に優れたゴム状硬化物を与える硬化性組成物に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

エポキシ樹脂は、接着剤、塗膜品、各種成形材料、合板等幅広い用途に使用されているが、その硬化物は硬くて可撓性に欠け脆いという欠点がある。

この欠点を解決することを目的として、エポキシ樹脂に、そのエポキシ樹脂の量を越えない範囲の量で、分子鎖末端に加水分解性シリル基を有するポリエーテルを混合することが示されている(特開昭61-148225号、特開昭61-24723号公報)。しかしながらこの方法では、各成分を混合して直ちに静置硬化させれば強靱なゴム状硬化物が得られるものの、硬化途上に攪拌

するなどわずかも力を加えてしまうと、得られる硬化物は柔軟性や可視性に欠けた固い樹脂状になってしまうという問題点がある。このことは、この組成物は混合後直ちに使用しなければならない、即ち可使時間が極めて短いということの意味している。なお、組成物の硬化の速度を遅くすれば可使時間を引き伸ばすことはできるが、そうした場合、硬化途上で組成物が分離して不均一となり、得られる硬化物の強靱性が失われるという問題点がある。一方、これら公報の範囲を越える量、即ちエポキシ樹脂の量を越える量のポリエーテルを用いた場合は、硬化途上にどのような力を加えても静置硬化させた場合と同様なゴム状硬化物を与えるが、今度は強靱性が得られないという問題点がある。

また、特開昭61-268720号公報では、加水分解性ケイ素基を有するポリエーテル等のゴム状重合体を、エポキシ樹脂にその量を越える範囲まで配合し、かつエポキシ基と反応可能な基を有する加水分解性シランを必須成分として加え

る方法が示されている。この方法でも、エポキシ樹脂に対してゴム状重合体の量の少ない範囲では前述と同様に、硬化途上に力を加えるとゴム弾性が発現されないという問題点がある。ゴム状重合体がエポキシ樹脂の量を越えるとその問題は生じなくなるが、必須成分として加えられる加水分解性シランは硬化物の硬度を上げ、伸びを低下させるのみで、強靱なゴム状弾性を得ることはできない。

(発明の目的)

本発明は、上記問題点の解決された硬化性組成物を提供することを目的とするものであり、本発明者は斯かる目的を達成すべく鋭意検討した結果、主鎖にポリエーテル単位を含み、ウレタン結合と加水分解性基とを有する重合体に、合計量がこの重合体の量を越えない範囲でエポキシ樹脂とエポキシ硬化剤とを配合することにより、硬化途上で攪拌等の力を加えた場合でも、混合直後から静置硬化させた場合と同様な強靱なゴム状硬化物を与える組成物が得られること

3

を見出し、本発明を完成するに至った。

(発明の構成)

即ち、本発明は、

(A)(イ) 分子鎖末端が水酸基で閉塞されたポリエーテル

(ロ) 分子中に2個のイソシアネート基を有する化合物

(ハ) ケイ素原子に直結しないイソシアネート基と反応可能な基又はイソシアネート基を1個以上有し、かつケイ素原子に直結する加水分解性基を有するケイ素化合物

とを反応させて得られるウレタン結合と加水分解性ケイ素基とを有する重合体

100重量部

(B)(1) 分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物

(2) エポキシ硬化剤

の合計量 2.5重量部以上100重量部未満

(C) ケイ素原子に結合する加水分解性基の加

4

水分解を促進する触媒 0.01~30重量部からなる硬化性組成物に関する。

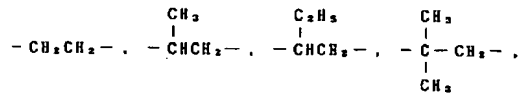
(A) の重合体は、本発明の特徴である硬化途上で力を加えてもゴム状弾性が消失しない範囲、即ち、そのものの量よりも少ない量のエポキシ樹脂とエポキシ硬化剤の配合量でも、強靱な硬化物を得るための重合体であり、この範囲の配合量でも強靱性を得るためには加水分解性ケイ素基の他にウレタン結合も有していることが必要である。この重合体は(イ) 分子鎖末端が水酸基で閉塞されたポリエーテル、(ロ) 分子中に2個のイソシアネート基を有する化合物及び(ハ) ケイ素原子に直結しないイソシアネート基と反応可能な基又はイソシアネート基を1個以上有し、かつケイ素原子に直結する加水分解性基を有するケイ素化合物を反応させることにより得ることができる。

(イ) のポリエーテルの主鎖は、一般式：
 $-R'-O-$ で表される繰り返し単位を有するもので、 R' が炭素数1~4の2価の有機基である

5

6

ことが好ましい。R'の具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、



$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが挙げられる。この繰返し単位は1種からだけ成っていてもよく、2種以上から成っていても良いが、原料入手と重合が容易で、高重合度でも液状を保持し易いこ

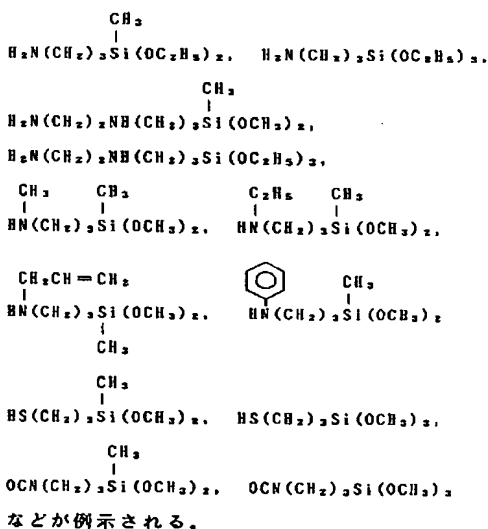
とから、 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CHCH}_2- \end{array}$ が特に好ましい。このポリエーテルの分子量は500～30000の範囲であることが好ましく、1000～10000の範囲であることが更に好ましい。分子量が500に満たない場合は得られるゴム状硬化物の伸び率が低下し、逆に30000を超える場合は強靱性が低下するため好ましくない。

(ロ)の分子中に2個のイソシアネート基を有する化合物は、(イ)のポリエーテルの末端水酸基と反応して鎖長延長を行うと同時にウレタン結合を生成することで、本発明の組成物の

硬化物に良好なゴム弾性と強靱性の両者を与える働きをする。鎖長延長を行わせる目的からイソシアネート基の数は分子中に2個であることが必要であり、その種類としては脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族及び芳香族の、任意のものを使用し得る。その具体例として、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ベンジジンイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネートなどが例示される。

(ハ)の有機ケイ素化合物は、(A)の重合体の分子鎖末端に加水分解性ケイ素基を導入するための成分で、イソシアネート基と反応可能な基又はイソシアネート基を有する加水分解性ケイ素化合物である。イソシアネート基と反応可

能な基としては、1級及び2級のアミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基など任意のものから選ぶことができ、組成物が使用あるいは保存される環境下で切断されない意味から、また合成や中間体の入手のし易さからトリメチレン基のような2価の炭化水素を介してケイ素原子に結合していることが好ましい。イソシアネート基の場合も同様な理由により、2価の炭化水素を介してケイ素原子に結合していることが好ましい。加水分解性基としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトオキシム基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基などが挙げられるが、(ハ)の化合物としての合成のし易さからアルコキシ基が好ましく、加水分解性が良好であることから炭素数1～4個のアルコキシ基が特に好ましい。加水分解基の数は架橋構造を形成させる意味から2個又は3個であることが好ましい。これら(ハ)としては、



などが例示される。

(A)の重合体は、これまで説明した(イ)、(ロ)及び(ハ)の反応によって得られる。

(イ)、(ロ)及び(ハ)の配合量は、理論的には(ハ)がイソシアネート基と反応可能な基を持つケイ素化合物である場合はモル比が(イ):(ロ):

(ハ) = $P : (P + 1) : 2$ であり、イソシアネート基を持つケイ素化合物である場合は(イ) : (ロ) : (ハ) = $P : (P - 1) : 2$ (式中 P は 1 から始まる自然数を示す) である。しかし、実際には(ハ)を理論量をやや上回る量使用しても差支えない。

反応させる手順としては、(イ)、(ロ)及び(ハ)を同時に加えて反応させても良いが、まず(イ)及び(ロ)を反応させて鎖長延長を行った後、(ハ)を加えて反応させた方が重合度を制御しやすく、また確実に分子鎖末端に加水分解性基を導入することができるために好ましい。(イ)、(ロ)及び(ハ)の反応は環境温度でも進行するが、それより高い温度、例えば 50~150℃ の条件下で行ってもよい。触媒は使用しなくても反応は進行するが、有機スズ化合物や 3 級アミン類のような触媒を用いてもよい。また、酢酸や塩化ベンゾイルのようなアロハネート結合やビュレット結合生成抑制剤を併用することもできる。なお、この反応を行う際に溶媒を用いる必要はないが、炭化水素系、エステル系、エーテル系

などの溶媒を用いてもかまわない。

(A) の重合体の分子量は 1000~50000 の範囲となるよう選ぶことが好ましい。分子量が 1000 に満たないと硬化物の伸び率が低下し、逆に 50000 を超えると作製性が低下するため好ましくない。

(B) (1) のエポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、P-オキシ安息香酸グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、多価アルコールのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂などが例示される。エポキシ

1 1

基の数は、速やかに硬化し、また 3 次元網目構造を形成させる意味から、分子中に平均 2 個以上存在することが必要である。

(B) (2) のエポキシ硬化剤としては、従来から知られている種々のものを使用することができ、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミン、メタンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂肪族アミン化合物；エポキシ樹脂-ジエチレントリアミンアダクト、シアノエチル化ポリアミンなどのポリアミン化合物；リノール酸重合体とジエチレントリアミンの反応物、オレイン酸重合体とトリエチレントトラミンの反応物などのポリアミド化合物；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；チオグルコン酸のトリメチロールプロパンエステル、ポリスルフィド樹脂のよ

1 2

うなポリメルカプタン化合物；無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物；ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類などが例示される。これらの中でも、常温における反応性に富んでいることから、脂肪族ポリアミンが特に好ましい。

(1) のエポキシ樹脂と(2) の硬化剤の比率は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数と硬化剤中の官能基の数との比率により化学量論的に決定されるが、必ずしもこれに限定されるものではない。(1)と(2)からなる(B)の使用量は、(A) 100 重量部に対して 2.5 重量部以上 100 重量部未満とすることが必要である。使用量が 2.5 重量部に満たないと硬化物の強固性が得られず、逆に 100 重量部以上になると硬化途上に力を加えるとゴム状硬化物が得られず樹脂状となってしまうという問題点が生じるため、混合後直ちに使用を終えなければならず、可使用時間が極度に短くな

1 3

1 4

るため好ましくない。

(C) の加水分解性シリル基の加水分解を促進する触媒は、(A) の重合体の分子鎖末端に存在する加水分解性ケイ素基を速やかに加水分解させて、3 次元網目構造を形成させるための成分である。これら (C) 成分としては、オクチル酸スズなどのカルボン酸スズ；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジブチルスズフクレート等の有機スズカルボン酸塩；有機スズ酸化物及びそのエステルとの反応物；テトラブチルチタネートのような有機チタン酸エステル；アミン類；アミン塩；4 級アンモニウム塩；グアニジン化合物等が例示される。

これら (C) の使用量は、(A) 100 重量部に対して 0.01~30 重量部の範囲であることが好ましい。(C) の使用量が 0.01 重量部に満たないと (A) の硬化速度が遅くなって硬化物の強度発現が遅くなるため好ましくなく、逆に 30 重量部を越えると硬化後に渗出や析出が生じるため好ましくない。

本発明の組成物には紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調節剤、カップリング剤のような改質剤、煙霧質シリカ、粉碎石英、炭酸カルシウムのような充填材、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックのような顔料も配合することができる。

本発明の組成物は常温硬化、加熱硬化いずれの方法によっても硬化させることができ、硬化に適した温度は 5~150℃ である。

(発明の効果)

本発明の組成物は、接着性、ゴム弾性、強靱性に優れることから各種部材の接着剤、各種合板の接合剤として最適であり、また更に深部の硬化性にも優れることから、各種結合剤や複合材料の原料としても好適である。

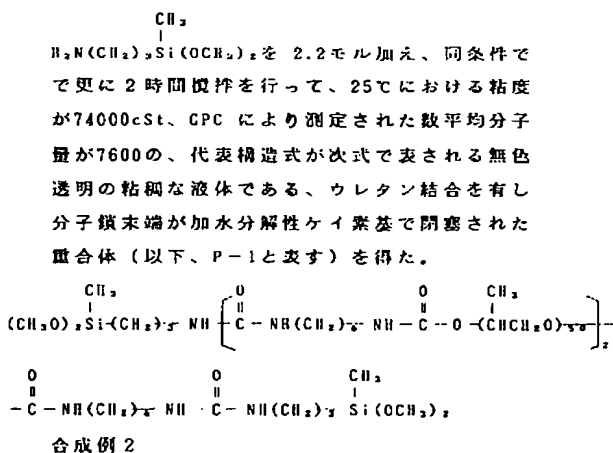
(実施例)

以下本発明を実施例により説明する。なお、実施例中部とあるのは重量部、%とあるのは重量%である。

合成例 1

15

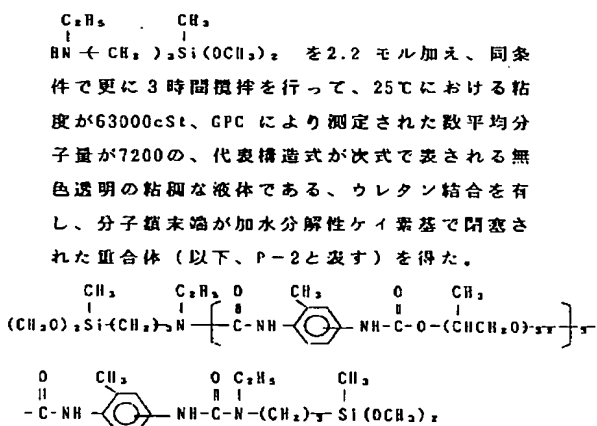
平均重合度 50、平均分子量 3000、25℃ における粘度 500cSt、水酸基価 37mgKOH/g の分子鎖末端が水酸基で閉塞されたポリエーテル 2 モルに対し、ヘキサメチレンジイソシアネートを 3 モル、それらの総量に対して 0.1 % のジブチルスズジラウレート及び米酢酸を加え、窒素雰囲気下、60℃ で 5 時間加熱撹拌を行った。次いで



17

16

平均重合度 32、平均分子量 2000、25℃ における粘度が 320cSt、水酸基価 57mgKOH/g の分子鎖末端が水酸基で閉塞されたポリエーテル 3 モルに対し、2,4-トリレンジイソシアネートと 2,6-トリレンジイソシアネートの混合物を 4 モル、それらの総量に対して 0.1 % のジブチルスズジラウレート及び米酢酸を加え、窒素雰囲気下、60℃ で 5 時間加熱撹拌を行った。次いで

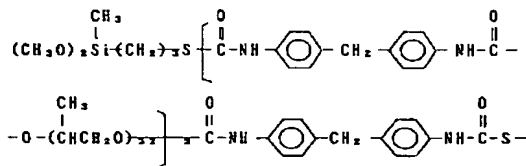


18

合成例 3

合成例 2 で使用したものと同一ポリエーテル 3 モルに対して、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを 4 モル、それらの総量に対して 0.1 % のジブチルスズジラウレート及び氷酢酸を加え、窒素雰囲気下、60℃で 5 時間加熱攪拌

を行った。次いで $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を 2.2 モル加え、同条件で更に 2 時間攪拌を行って、25℃における粘度が 58000cSt、GPC により測定された数平均分子量が 6900 の、代表構造式が次式で表される無色透明の粘稠な液体である、ウレタン結合を有し、分子鎖末端が加水分解性ケイ素基で閉塞された重合体（以下、P-3 と表す）を得た。



1 9

参考例 1

平均分子量 8000、分子鎖末端に

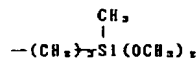


を有するポリオキシプロピレンを、以降 (P-5) と記す。

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3

合成例 1 ~ 4 で得た P-1 ~ 4 及び参考例 1 の P-5 それぞれ 100 部に対して、第 1 表に示すエポキシ化合物、エポキシ硬化剤及び加水分解触媒を加えてヘラで混合し、試料 1 ~ 7 を調製した。これら試料を混合直後に、また混合から 10 分、30 分及び 60 分経過時に再度ヘラを用いて 10 分間混合した後にテフロン板上に約 2 mm 厚になるように流して 20℃、50%RH の雰囲気中に放置し、テフロン板上に流してから指触乾燥するまでの時間（タックフリータイム）を観察した。次いで試料をテフロン板上同条件で 7 日間硬化させた後テフロン板より剥がし、JIS 2 号ダンベルに打ち抜き物性測定を行った。これら

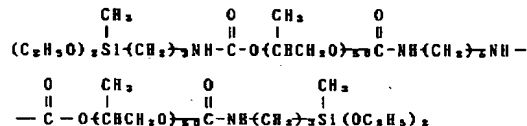
2 1



合成例 4

合成例 1 で使用したものと同一ポリエーテル 2 モルに対して、ヘキサメチレンジイソシアネートを 1 モル、それらの総量に対して 0.1 % のジブチルスズジラウレート及び氷酢酸を加え、窒素雰囲気下、60℃で 3 時間加熱攪拌を行った。

次いで $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を 2 モル加え、同条件で更に 3 時間攪拌を行って、25℃における粘度が 65000cSt、GPC により測定された数平均分子量が 7200 の、代表構造式が次式で表される無色透明の粘稠な液体である、ウレタン結合を有し、分子鎖末端が加水分解性ケイ素基で閉塞された重合体（以下、P-4 と表す）を得た。



2 0

の結果も第 1 表に示す。

なお、比較例 1 は本発明の重合体 (A) の代わりに分子鎖末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシプロピレンを使用した比較例、比較例 2 はエポキシ樹脂とエポキシ硬化剤の合計量が本発明の重合体 (A) の量を越えている比較例、比較例 3 はエポキシ樹脂とエポキシ硬化剤の合計量が比較例 1 で使用したものと同一分子鎖末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシプロピレンの量を越えて使用されている比較例である。

2 2

第 1 表

試料	重 合 体 番 号	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
		試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7
		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-4	P-5
エポキシ樹脂	ビスフェノールAジグリシジルエーテル (エポキシ当量: 200)	80 部	-	-	50 部	50 部	110 部	110 部
	水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル (エポキシ当量: 240)	-	70 部	-	-	-	-	-
	ビスフェノールFジグリシジルエーテル (エポキシ当量: 180)	-	-	70 部	-	-	-	-
	トリエチレンテトラミン	5 部	-	-	-	-	-	-
エポキシ硬化剤	m-キシレンジフェニル	-	7 部	-	-	-	-	-
	イソプロパロキシフェニル	-	-	7 部	-	-	-	-
	アジカハニドナニルHニ230 之旭電化工業製脂肪族ポリアミン>	-	-	-	15 部	15 部	30 部	30 部
	ジブチルスズジラウレート	2 部	2 部	2 部	-	-	-	-
硬化促進剤	ジブチルスズキサイド/ジブチルチルフラクトール = 1/1 皮膜物	-	-	-	1 部	1 部	1 部	1 部
	タックフリータイム , 分	180	180	180	150	150	240	240
	引 張 強 度 , kgf/cm ²	92	101	103	96	22	125	90
	伸 び , %	220	160	160	190	270	80	60
10 分 後	タックフリータイム , 分	180	180	180	150	150	180	180
	引 張 強 度 , kgf/cm ²	96	94	105	104	25	130	85
	伸 び , %	230	190	170	200	280	50	50
	タックフリータイム , 分	150	150	150	130	130	60	60
30 分 後	引 張 強 度 , kgf/cm ²	95	92	95	91	22	230	160
	伸 び , %	210	180	150	160	250	5	2
60 分 後	タックフリータイム , 分	150	150	150	120	120	30	30
	引 張 強 度 , kgf/cm ²	92	95	100	97	20	210	140
	伸 び , %	200	160	180	190	270	2	2